

УДК 543.422.3;543.645.9

Жолт Кормош
Оксана Матвійчук
Сергій Федосов

Потенціометричний сенсор для визначення фенілантранілової кислоти

Розроблено нову просту, швидко, чутливу й селективну потенціометричну методику визначення фенілантранілової кислоти у розчинах. Описаний електрод базується на використанні іонного асоціату фенілантранілової кислоти з родаміном 6Ж, показує крутизну 75,5 мВ/рС у лінійному діапазоні $7 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Методика високоселективна щодо ряду неорганічних та органічних іонів та може бути застосована для визначення фенілантранілової кислоти у розчинах.

Ключові слова: іоноселективний електрод, родамін 6Ж, фенілантранілова кислота.

Постановка наукової проблеми та її значення. Фенілантранілову кислоту як індикатор в окисно-відновних реакціях використовували ще у 40-х роках минулого століття [11], проте за два останні десятиліття сфера її застосування значно розширилася. Так, відомо, що похідні сполуки фенілантранілової кислоти проявляють фізіологічну активність й застосовуються в медицині як нестероїдні протизапальні препарати [8], анальгетики із жовчогінною та бактеріостатичною активністю [4] та стресопротектори [3]. Хелатні комплекси з двозарядними катіонами використовують як стимулятори росту рослин [2], а фенілантранілати лужноземельних металів виступають антиокислювальними присадками органічних сполук [1]. Саме тому контроль вмісту фенілантранілової кислоти у розчинах потрібно розробити просту, швидко, дешево та точну методику визначення.

Аналіз досліджень цієї проблеми. Фенілантранілова кислота (ФАК) $C_{13}H_{11}NO_2$ – це біла або ледь сірувата порошкоподібна речовина з $T_{пл}$ 182–185 °С та молекулярною масою 213,23 г/моль. Погано розчиняється у воді та спирті, проте добре розчиняються у лугах, утворюючи натрієву сіль.

У науковій літературі пропонується лише дві методики визначення фенілантранілової кислоти. Зважаючи на низьку розчинність, визначення фенілантранілової кислоти проводять титриметрично у водно-органічному середовищі з потенціометричним детектуванням точки еквівалентності або титруванням у двофазному середовищі з використанням індикатора – тимолфталейну [5]. Брак точної, швидкої, чутливої, селективної та дешевої методики визначення фенілантранілової кислоти стимулює розробку нової методики.

Якнайкраще відповідають переліченим вимогам потенціометричні іоноселективні електроди, оскільки їх застосування не потребує високої кваліфікації дослідника, швидко для виконання аналізу, має хорошу відтворюваність та селективність.

Мета роботи – розробити нову високоселективну, чутливу потенціометричну методику визначення фенілантранілової кислоти та її похідних.

Матеріали й методи. Для розробки нової потенціометричної методики ми використовували іонний асоціат (ІА) фенілантранілової кислоти (а) з основним барвником родаміном 6Ж (Р6Ж) (б) (схема 1) як електродоактивну речовину при виготовленні мембранних полівінілхлоридних сенсорів. Іоночутливу мембрану виготовляли за рекомендаціями Муді, Оке Томаса [8; 9].

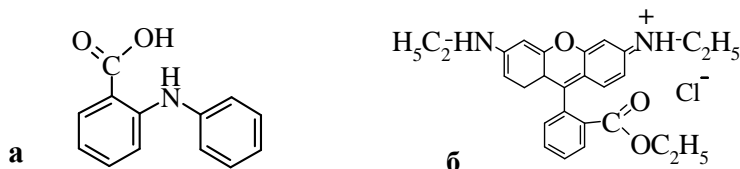


Схема 1. Графічні формули фенілантранілової кислоти (а) та родаміну 6Ж (б)

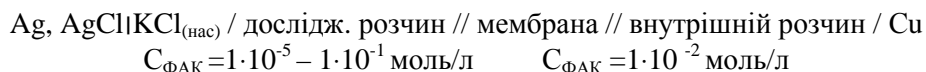
Усі розчини готували, розчиняючи точні аналітичні наважки речовин у дистильованій воді. Вихідний стандартний розчин фенілантранілової кислоти готували, розчиняючи точну наважку порошку в невеликій кількості 0,2 моль/л розчину лугу з подальшим встановленням рН 9 за допомогою універсальної буферної суміші кислот [7]. Робочі розчини з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л готували послідовним розведенням вихідного розчину в дистильованій воді в день експерименту. Кислотність середовища контролювали потенціометрично.

Для експерименту використовували торговий препарат Р6Ж класу «х. ч.», фенілантранілову кислоту виробництва «Макрохим» (Україна) класу «ч. д. а.», полівінілхлорид високого ступеня полімеризації виробництва «Sigma-Aldrich». Пластифікаторами слугували дибутилфталат (ДБФ), дибутилсебацінат (ДБС), динонілфталат (ДНФ), діоктилфталат (ДОФ), трикрезилфосфат (ТКФ), як розчинник застосовували тетрагідрофуран (ТГФ).

Змішуючи $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л розчинів фенілантранілової кислоти та Р6Ж, отримували ІА у вигляді осаду. Після фільтрування та промивання від залишків барвника на фільтрі Шота з подальшим осушуванням при кімнатній температурі одержували електроактивну речовину (ЕАР).

Для приготування мембран робили точні наважки ПВХ (0,75 мг) та ІА. Після повної гомогенізації асоціату із полівінілхлоридом у фарфоровому тиглі додавали 0,5 мл ТГФ, активно перемішуючи, одержували однорідну масу, у яку вводили пластифікатор. Рідину кількісно переносили у скляні форми (кільця, приклеєні до скляної підложки) і залишали на 10–15 год для повного висихання. Із готової мембрани вирізали диск, діаметр якого збігався із зовнішнім діаметром полівінілхлоридної трубки (корпус майбутнього електрода), і приклеювали до торця трубки за допомогою ПВХ клею. Після повного висихання трубку заповнювали стандартним розчином $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л фенілантранілової кислоти та занурювали мідну дротину, що підключається до іоніметра.

Вимірювання здійснювали іоніметром АІ-123 (похибка вимірювання $\pm 0,5$ мВ) при кімнатній температурі (18–21 °С) як електрод порівняння використовували хлорсрібний електрод ЭВЛ-1М 3. Під час вимірювання користувалися класичною схемою будови електрохімічного кола:



Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Встановлено, що будова пластифікатора є одним із визначальних факторів, який впливає на відгук ПВХ-сенсора. Під час експерименту виготовлено однотипні мембрани, що містять різні речовини у ролі пластифікаторів (ДБФ, ДБС, ДНФ, ДОФ та ТКФ). Результати дослідження залежності основних хіміко-аналітичних характеристик сенсорів від природи пластифікатора, який використовується при виготовленні мембранних мекфенамат-чутливих електродів, подано на рисунку 1.

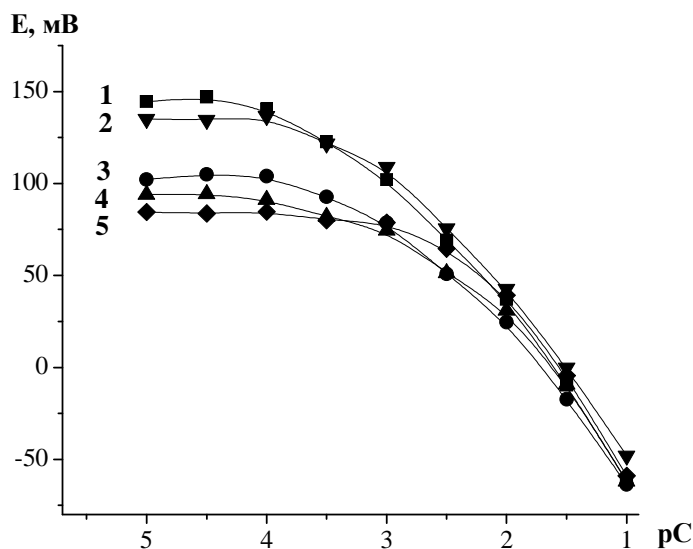


Рис. 1. Вплив природи пластифікатора на відгук фенілантранілатчутливого сенсора (склад мембран: 29 % ПВХ, 6% ІА, 65 % пластифікатора: 1 – ТКФ; 2 – ДБФ; 3 – ДБС; 4 – ДНФ; 5 – ДОФ; рН 9)

Як видно з рисунка 1, найкращі характеристики щодо крутизни та лінійних меж визначення мають мембрани, пластифіковані ТКФ та ДБФ. Дещо гіршими характеристиками володіють інші ІСЕ. Мінімальна нижня межа визначення характерна для електрода, пластифікованого ТКФ, тому всі подальші дослідження проведені з використанням цього пластифікатора.

Для оптимізації складу мембрани визначали вплив основних компонентів мембрани на електрохімічний відгук системи. Досліджували варіювання вмісту пластифікатора (від 35 до 75 %) та ІА (від 2

до 10 %) за постійного вмісту інших компонентів. За результатами вимірювань (табл. 1) встановлено, що зміна вмісту ІА у досліджуваних межах майже не впливає на відгук системи, проте зростання вмісту пластифікатора зумовлює збільшення крутизни та зростання нижньої межі лінійності визначення. Оптимізована мембрана має склад 6 % ІА, 65 % ТКФ та 29 % ПВХ за масою.

Таблиця 1

Результати визначення впливу складу мембрани на основні електрохімічні характеристики виготовлених електродів

Варіація складу мембрани	S , мВ/рС	a , моль/л	C_{min} моль/л
2 % ІА	$78,4 \pm 1$	$3 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$
4 % ІА	$74,4 \pm 1$	$1 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
6 % ІА	$77,8 \pm 1$	$1 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
8 % ІА	$78,8 \pm 1$	$1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$
10 % ІА	$73,0 \pm 1$	$2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$
35 % ТКФ	$43,0 \pm 2$	$8 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
45 % ТКФ	$67,7 \pm 1$	$7 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
55 % ТКФ	$77,1 \pm 1$	$8 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
65 % ТКФ	$75,5 \pm 1$	$7 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$
70 % ТКФ	$81,4 \pm 1$	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$
75 % ТКФ	$85,4 \pm 1$	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$

Час встановлення потенціалу виготовленого електрода не перевищує 10 с, а концентрація внутрішнього розчину порівняння майже не впливає на відгук електрода і може коливатися у межах рС 2–3 (рис. 2). Робочий діапазон кислотності середовища розробленого сенсора лежить у межах рН 9,0–12,0.

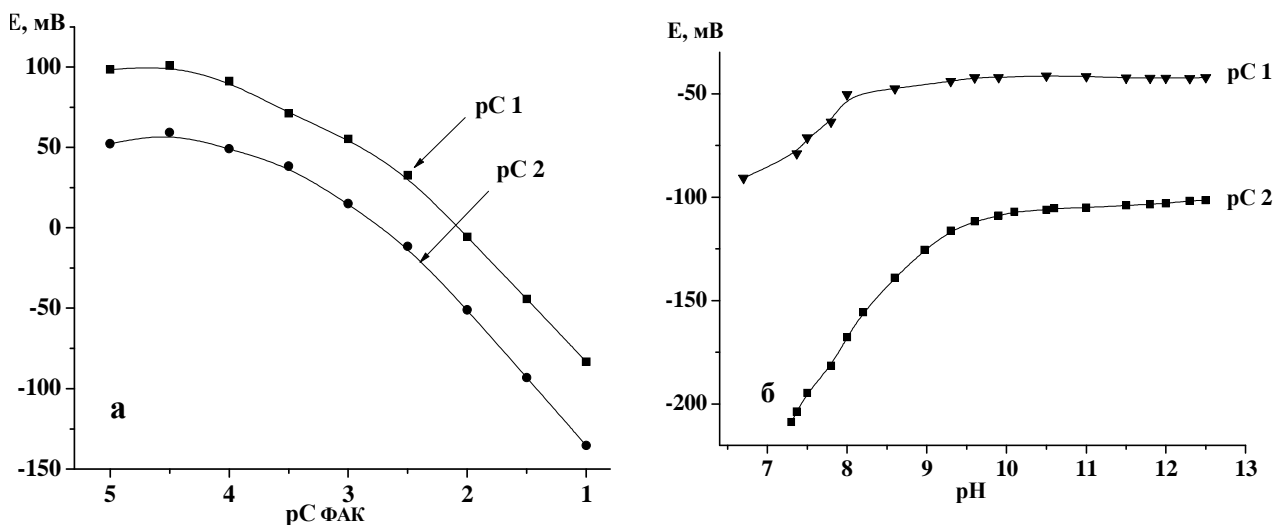


Рис. 2. Вплив концентрації внутрішнього розчину на відгук електрода (а) та робочий діапазон рН (б) розробленого фенілантранілатчутливого сенсора

Можливість визначення фенілантранілової кислоти в досліджуваному середовищі, за умови присутності сторонніх іонів, характеризує селективність електрода. На практиці часто не вдається досягти ідеальної селективності електрода. Напівемпіричним, проте доволі вдалим наближенням, що описує поведінку мембранних електродів у реальних системах, є рівняння Нікольського–Ейзенмана [6]:

$$E = E_i^{\circ} \pm s \log \left(a_i' + \sum_{j \neq i} K_{i,j}^{\text{Пот}} \cdot a_j'^{z_i/z_j} \right),$$

де $K_{ij}^{\text{Пот}}$ – коефіцієнт селективності; S – крутизна електродної функції, a_i та a_j – активність фенілантранілат-іонів та стороннього іона; z_i та z_j – заряди відповідних іонів.

Селективність виготовленого фенілантранілатчутливого електрода вивчали методом окремих розчинів щодо ряду органічних та неорганічних іонів. Значення коефіцієнтів селективності розраховували відношенням концентрації стороннього іона до концентрації досліджуваної речовини за умови рівних значень потенціалу систем. Результати визначення подано на рисунку 3.

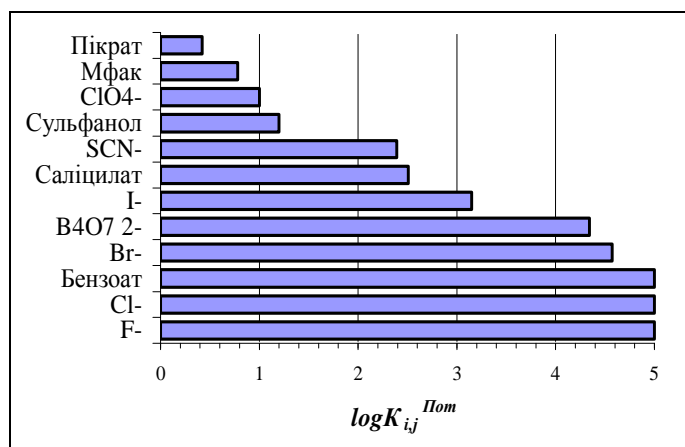


Рис. 3. Значення коефіцієнтів селективності фенілантранілатселективного електрода

Як видно з діаграми, визначенню ФАК не заважають 100-кратні надлишки таких іонів, як F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, B₄O₇²⁻, SCN⁻, саліцилат та бензоат-іони. Значно заважають речовини подібної структури, зокрема мефенамінова кислота та перхлорат-, пікрат-іони, тому слід уникати їх присутності у розчині під час аналізу.

Щоб оцінити придатність виготовленого сенсора до роботи із реальними зразками, проводили визначення фенілантранілової кислоти у модельних розчинах методом «введено» – «знайдено» (табл. 2). Паралельно застосовували класичну методику визначення ФАК методом двофазного титрування лугом [5].

Таблиця 2

Визначення вмісту фенілантранілової кислоти у модельних розчинах за допомогою ІСЕ на основі ІА з Р6Ж ($n = 5$; $P = 0,95$)

Введено, мг	Знайдено, мг $x \pm \Delta x$	Sr, %	Метод порівняння [5] $x \pm \Delta x$	$F_{\text{розрах}}$ ($F_{\text{теор}} = 6,39$)	$t_{\text{розрах}}$ ($t_{\text{теор}} = 2,78$)
100	100,3 ± 0,8	0,66	102,7 ± 3,2	3,8	2,6
150	150,6 ± 1,4	0,77	151,4 ± 2,2	1,6	1,0
200	199,3 ± 0,6	0,26	198,3 ± 2,4	3,5	1,6

Порівняння результатів дисперсій за двома методами вказує на їх однорідність, оскільки отримані значення $F_{\text{розрах}}$ не перевищують теоретичного значення, t -критерій стверджує рівноцінність одержаних результатів.

Висновки та перспективи подальших досліджень. Встановлено, що ІА фенілантранілової кислоти з родаміном 6Ж може бути використаний як електродоактивна речовина для виготовлення ІСЕ. Перевірено вплив зміни складу мембрани на відгук розроблених електродів, а саме: природи пластифікатора, вмісту ІА, вмісту пластифікатора. Досліджено умови роботи сенсорів: робочий діапазон рН, вплив рС внутрішнього розчину, час відгуку, селективність. Спираючись на результати досліджень, можна прогнозувати основні залежності у процесі розробки нових ІСЕ з використанням інших основних барвників трифенілметанового ряду та можливість визначення похідних сполук фенілантранілової кислоти.

У результаті проведених експериментальних досліджень розроблено нову чутливу, експресну й селективну методику визначення фенілантранілової кислоти у розчинах.

Джерела та література

- Біс(N-фенілантранілати) неперехідних металів – антиокислювальні присадки до органічних сполук / О. В. Суховєєв, Г. О. Ковтун, В. В. Суховєєв // Катализ и нефтехимия. – 2007. – № 15. – С. 94–96.

- Вплив похідних фенілантранілової кислоти на ріст листків, сумарний вміст хлорофілу А і В та врожайність озимої / С. О. Приплавко, В. М. Гавій, О. В. Суховєєв, В. В. Суховєєв // Вісн. Донец. нац. ун-ту. Сер. А : Природничі науки. – 2012. – № 1. – С. 192–195.
- D-(+)-глюкозиламонієві солі заміщених N-фенілантранілової кислоти, 9-(карбоксіфеніл) аміноакридину, синтез та біологічна активність / А. О. Ткач, О. О. Павлій, С. Г. Ісаєв та ін. // Фарм. журн. – 2001. – № 3. – С. 59–63.
- Ісаєв С. Г. Синтез та фармакологічна активність метало комплексів N-фенілантранілових кислот / С. Г. Ісаєв, О. А. Бризицький, О. М. Свєчнікова // Медична хімія. – 2003. – Т. 5, № 4. – С. 104–107.
- Кількісний аналіз нових біологічно активних похідних n-фенілантранілових та мефенамової кислот методом двофазного титрування / Н. П. Кобзар, С. Г. Ісаєв, О. М. Свєчнікова [та ін.] // Журн. орг. та фарм. хімії. – 2006. – Т. 4, вип. 4 (16). – С. 67–70.
- Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт / В. Морф. – М. : Мир, 1985. – 280 с.
- Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – 5-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1979. – 480 с.
- Allen C. F. H. Acridone / C. F. H. Allen, G. H. W. McKee // Org. Synth. Coll. – 1943. – Vol. 2. – P. 15–18.
- Griffiths G. H. An investigation of the optimum composition of poly(vinyl chloride) matrix membranes used for selective calcium-sensitive electrodes / G. H. Griffiths, G. J. Moody, J. D. R. Thomas // Analyst. – 1972. – Vol. 97. – P. 420–427.
- Moody G. J. Modified poly(vinyl chloride) matrix membranes for ion-selective field effect transistor sensors // G. J. Moody, J. D. R. Thomas, J. M. Slater // Analyst. – 1988. – Vol. 113. – P. 1703–1707.
- Syrokomy W. S. New Oxidation-Reduction Indicators. I. Phenylanthranilic acid (+Diphenylamine Carbonic Acid) / W. S. Syrokomy, V. V. Stiepin // J. Am. Chem. Soc. – 1936. – Vol. 58. – P. 928–929.

Кормош Жолт, Матвийчук Оксана, Федосов Сергей. Потенциометрический сенсор для определения фенилантраниловой кислоты. Разработана новая простая, быстрая, чувствительная и селективная методика потенциометрического определения фенилантраниловой кислоты в растворах. Описанный электрод базируется на использовании ионного ассоциата фенилантраниловой кислоты с родамином 6Ж, показывает крутизну 75,5 мВ/рС в линейном диапазоне $7 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Методика высокоселективная к ряду неорганических и органических ионов и может быть применена для определения фенилантраниловой кислоты в растворах.

Ключевые слова: ион-селективный электрод, родамин 6Ж, фенилантраниловая кислота.

Kormosh Zholt, Matviychuk Oksana, Fedosov Sergiy. The Potentiometric Sensor for the Determination of Phenylanthranilic Acid. A new simple rapid, sensitive and selective method has been developed for the determination of phenylanthranilic acid in water solutions. Described electrode based on the use of ion associate phenylanthranilic acid with Rhodamine 6G shows slope 75,5 mV/pC in the linear range $7 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l. Highly selective method on a range of inorganic and organic ions and can be used to determine phenylanthranilic acid in solutions.

Key words: Ion-selective Electrode, Rhodamine 6G, Phenylanthranilic Acid.

Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки

Стаття надійшла до редколегії
01.02.2013 р.

УДК 543.422:543.361:546.15

Анна Трохименко
Ольга Запорожець
Василь Сухан

Визначення тіоціанату у фізіологічних рідинах і об'єктах довкілля спектроскопічними методами

Систематизовано та здійснено критичний огляд наявних аналітичних методик із визначення тіоціанату у фізіологічних рідинах та об'єктах довкілля спектроскопічними методами. Показано, що найпоширенішими методами визначення тіоціанату є спектрофотометричні методи. Обговорюються їх переваги, обмеження та перспективи подальшого розвитку.

Ключові слова: тіоціанат, фізіологічні рідини, об'єкти довкілля, спектроскопія.